

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275408

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl. C09D143/04
C08F220/00
C08F230/08
C09D183/04

(21)Application number : 2001-075528

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.2001

(72)Inventor : TAMAI HITOSHI
MATSUO YOICHI
KAI MASANORI

(54) CURING COMPOSITION FOR COATING AND COATED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To overcome problems that the level of fouling resistance of a formed film is lowered with time after compounding a curing agent component in a principal component when the film having the fouling resistance imparted thereto is formed.

SOLUTION: This composition comprises a hydrolyzable silyl group-containing acrylic copolymer, a hydrolyzable silyl compound having 5 to <50% weight fraction of methoxy groups (based on 100% weight of the whole alkoxy groups) and/or its partial hydrolyzate condensate as a curing composition for coating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-275408
(P2002-275408A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) |
|-------------------------------|---------------------------|----------------|---|
| C 0 9 D 143/04 | | C 0 9 D 143/04 | 4 J 0 3 8 |
| C 0 8 F 220/00 | | C 0 8 F 220/00 | 4 J 1 0 0 |
| 230/08 | | 230/08 | |
| C 0 9 D 183/04 | | C 0 9 D 183/04 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) | | | |
| (21) 出願番号 | 特願2001-75528(P2001-75528) | (71) 出願人 | 000000941 鎭淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 |
| (22) 出願日 | 平成13年3月16日 (2001.3.16) | (72) 発明者 | 玉井 仁 高砂市伊保2丁目5-18-405 |
| | | (72) 発明者 | 松尾 陽一 高砂市中島3丁目7-5-401 |
| | | (72) 発明者 | 甲斐 正徳 高砂市中島3丁目6-16 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 塗料用硬化性組成物及び塗装物

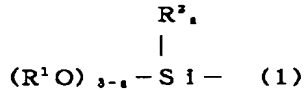
(57) 【要約】

【課題】耐汚染性は付与された塗膜を形成する場合、主剤に硬化剤成分を配合した後、経時で作成された塗膜の耐汚染性レベルが低下する。

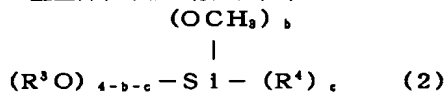
【解決手段】塗料用硬化性組成物として、加水分解性シリル基含有アクリル共重合体、メトキシ基の重量比率（アルコキシ基全体の重量100%に対して）が5～50%未満である加水分解性シリル化合物および／または部分加水分解縮合物を含有する組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) ;



(式中、R¹は、水素原子又は炭素数 1～10 のアルキル基を表す。R²は、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基及び炭素数 7～10 のアラルキル基からなる群より選択された 1 個の基を表す。R¹又は R²が複数存在する場合には、同一であっても異なってもよい。a は、0～2 の整数を表す。) で表される炭素原子に結合した加水分解性シリル基を少なくとも 2 個有するアクリル系共重合体 (A) 成分 100 重量部、下記一般式 (2) ;



(式中、R³は、炭素数 2～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基及び炭素数 7～10 のアラルキル基からなる群より選択された 1 個の炭化水素基を表す。R⁴は、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基及び炭素数 7～10 のアラルキル基からなる群より選択された 1 個の炭化水素基を表す。R³及び／又は R⁴が複数存在する場合には、R³は同一であっても異なってもよい。b は 1 以上 3 以下の整数、c は 0 又は 1 を表す。) で表されるケイ素化合物及び／又はその部分加水分解縮合物であって、加水分解縮合物の場合、メトキシ基の重量比率 (アルコキシ基全体の重量 100% に対して) が 5～50% 未満である (B) 成分 2～70 重量部とからなる上塗り塗料用硬化性組成物。

【請求項 2】 硬化触媒 (C) 成分として有機カルボン酸類と有機アミンの併用物あるいは有機リン酸類と有機アミンとの併用物、および／または、有機金属系化合物であり、アクリル系重合体 (A) 成分 100 重量部あたり (C) 成分を 0.1～20 重量部含有することを特徴とする請求項 1 記載の上塗り塗料用硬化性組成物。

【請求項 3】 硬化触媒が加水分解性シリル基を含有した錫触媒であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかの記載の上塗り塗料用硬化性組成物

【請求項 4】 更に、アミノシラン、エポキシシラン及びこれらの反応生成物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物からなるシランカップリング剤 (D) 成分を、アクリル系共重合体 (A) 成分 100 重量部に対して 0.1～300 重量部含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかの記載の上塗り塗料用硬化性組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の上塗り塗料用硬化性組成物を塗装してなることを特徴とする塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、上塗り塗料用硬化性組成物に関する。更に詳しくは、例えば、金属、セラミックス、ガラス、セメント、窯業系成形物、プラスチック、木材、紙、繊維等からなる建築物、家電用品、産業機器等の塗装に好適に使用しうるアクリルシリコン系上塗り塗料用硬化性組成物、及び、当該上塗り塗料用硬化性組成物を塗装した塗装物に関する。

【0002】

【従来の技術】窯業系成形物、コンクリートや鉄鋼等からなる建築物、建材等の産業製品等の表面を、例えば、フッ素樹脂塗料、アクリルウレタン樹脂塗料、アクリルシリコン樹脂塗料等の上塗り塗料で被覆することによって建築物等の外観をよくしたり、防食性や耐候性等を向上させたりすることが行われている。

【0003】これらの上塗り塗料は、耐候性に加え、耐汚染性を付与する目的で前述の加水分解性シリコン化合物 (B) 成分を配合している。

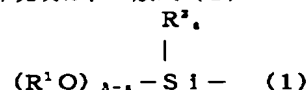
【0004】しかしながら、従来アクリルシリコン樹脂塗料に配合されている (B) 成分のアルコキシ基は、メトキシ基単独、エトキシ基単独であるものが殆どであった。また、メトキシ基、エトキシ基を複合したものである、メトキシ基の重量比率 (全アルコキシ基の重量を 100 とした場合) が 50% 以上であった。そのため、耐汚染性のレベルおよび硬化剤成分配合後経時で塗装した場合、時間と共に汚染性が低下し、特に建築外装用塗料の場合、塗料直後と塗装作業終了直後で塗膜の耐汚染性が異なり、外壁が部分的に汚れるという問題が生じている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような、硬化剤成分配合の耐汚染性の経時での低下を防止することが必要となってきた。

【0006】

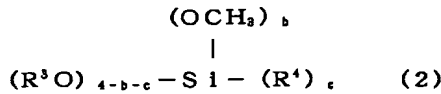
【課題を解決するための手段】本発明は、上記現状に鑑み、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体に特定の加水分解性シリコン化合物および／または特定の触媒を配合することにより、硬化剤成分配合後経時での耐汚染性の低下を防止することができることを見出すに至った。即ち、本発明は、一般式 (1)



(式中、R¹は、水素原子又は炭素数 1～10 のアルキル基を表す。R²は、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基及び炭素数 7～10 のアラルキル基からなる群より選択された 1 個の基を表す。R¹又は R²が複数存在する場合には、同一であっても異なってもよい。a は 0～2 の整数を表す。) で表される炭素原子に結合した加水分解性シリル基を少なくとも 2 個有するアクリル系共重合体であるアクリル

3

系共重合体(A)成分100重量部、下記一般式(2)；



(式中、R³は、炭素数2～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基及び炭素数7～10のアラルキル基からなる群より選択された1価の炭化水素基を表す。R⁴は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基及び炭素数7～10のアラルキル基からなる群より選択された1価の炭化水素基を表す。R³及び／又はR⁴が複数存在する場合には、R³は同一であっても異なってもよい。bは1以上3以下の整数、cは0又は1を表す。)で表されるケイ素化合物及び／又はその部分加水分解縮合物であって、加水分解縮合物の場合、メトキシ基の重量比率が5～50%未満である

(B)成分を、2～70重量部含むことを特徴とする上塗り塗料用硬化性組成物である。上記のごときメトキシ基が重量比率で5～50%未満の(B)成分を使用することで、(A)および(B)成分の加水分解、縮合反応を適度に制御することが可能となり、上記課題を解決するに至った。

【0007】本発明は、また、硬化触媒が、加水分解性シリル基を含有した錫触媒である場合に硬化触媒配合後経時での塗装時の塗膜の耐汚染性の低下を更に抑制することが可能である。

【0008】本発明は、更にまた、請求項1の第一の態様の上塗り塗料用硬化性組成物、請求項2の第二の態様の上塗り塗料用硬化性組成物に、更に、アミノシラン、エポキシシラン及びこれらの反応生成物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物からなるシランカップリング剤(D)成分を、アクリル系共重合体(A)成分100重量部に対して0.1～300重量部含む上塗り塗料用硬化性組成物でもある。

【0009】本発明は、更にまた、上記いずれかの態様の上塗り塗料用硬化性組成物を塗装してなる塗装物でもある。

【0010】以下、本発明を詳述する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の上塗り塗料用硬化性組成物には、湿分の存在下、室温で硬化性を有するベース樹脂として上記一般式(1)で表される炭素原子に結合した加水分解性シリル基を、少なくとも2個有するアクリル系共重合体である。

【0012】アクリル系共重合体(A)成分は、実質的に、アクリル系単量体が共重合した主鎖からなるため、得られる本発明の上塗り塗料用硬化性組成物から形成される塗膜の耐候性、耐薬品性等が優れたものとなる。なお、アクリル系共重合体(A)成分が「実質的に、アクリル系単量体が共重合した主鎖からなる」とは、アクリル系共重合体(A)成分の主鎖を構成する単量体単位のうちの50%以上、好ましくは70%以上が、アクリル系単量体単位であることを意味する。

【0013】また、アクリル系共重合体(A)成分は、加水分解性シリル基が炭素原子に結合した形式で含有されているため、塗膜の耐水性、耐アルカリ性、耐酸性等が優れたものとなる。アクリル系共重合体(A)成分において、上記一般式(1)で表される炭素原子に結合した加水分解性シリル基の数は、塗膜の耐候性、耐溶剤性等の耐久性等の観点から、アクリル系共重合体(A)成分1分子あたり2個以上である。より好ましくは3個以上である。

【0014】上記一般式(1)で表される炭素原子に結合した加水分解性シリル基は、アクリル系共重合体(A)成分の主鎖の末端に結合していてもよく、側鎖に結合していてもよく、主鎖の末端及び側鎖に結合していてもよい。

【0015】一般式(1)において、R¹は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表す。上記炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、ペンチル基、オクチル基、デシル基等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基である。上記アルキル基の炭素数が10を超える場合には、加水分解性シリル基の反応性が低下する。

また、R¹が、例えば、フェニル基、ベンジル基等のアルキル基以外の基である場合にも、加水分解性シリル基の反応性が低下する。

【0016】一般式(1)において、R²は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基及び炭素数7～10のアラルキル基からなる群より選択された1価の基を表す。上記炭素数1～10のアルキル基としては、上で例示した基等を挙げることができる。上記炭素数6～10のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。上記炭素数7～10のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等を挙げることができる。これらの中では、本発明の組成物が硬化性に優れるという点から炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

【0017】R¹及び／又はR²が複数存在する場合には、同一であっても異なってもよい。

【0018】一般式(1)において、aは、0～2の整数を表す。すなわち、一般式(1)中、(R¹O)_{3-a}の3-aが1以上3以下になるように選ばれるが、アクリル系共重合体(A)成分の硬化性が良好になるという点からは、aが0又は1であるのが好ましい。

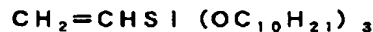
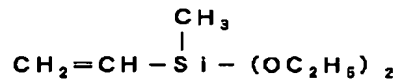
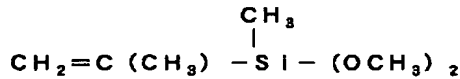
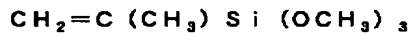
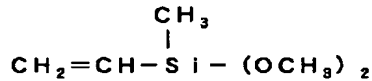
【0019】一般式(1)で表される炭素原子に結合し

た加水分解性シリル基の具体例としては、例えば、後述する加水分解性シリル基を含有する単量体に含有される基が挙げられる。

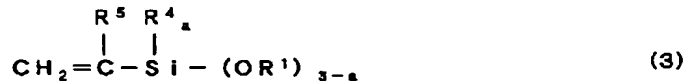
【0020】アクリル系共重合体（A）成分としては、合成の容易さの点から、一般式（1）で表される炭素原子に結合した加水分解性シリル基を含有する単量体単位を共重合したものが好ましい。なお、アクリル系共重合体（A）成分中の上記単量体単位の含有割合は、本発明の組成物を用いて形成される塗膜の耐久性が優れる、強度が大きくなるという点から、3～90重量%、更には10～70重量%、特には10～50重量%であるのが好ましい。

【0021】アクリル系共重合体（A）成分に含有される、一般式（1）で表される炭素原子に結合した加水分解性シリル基を含有する単量体単位以外の単量体単位としては、後述するアクリル系単量体由来の単量体単位、後述する必要により用いられるその他の単量体由来の単量体単位等であってよい。

【0022】上記アクリル系共重合体（A）成分は、数*



などの一般式(3):



（式中、 R^1 、 a は上記一般式（1）と同じ。 R^4 、 R^5 は、水素原子またはメチル基を表す。）で表される化合物。

下記の化合物；

【0027】

*平均分子量が、本発明の組成物を用いて形成される塗膜の耐久性等の物性が優れるという点から、1000～3000であることが好ましく、より好ましくは3000～25000である。

【0023】本発明においては、上記アクリル系共重合体（A）成分は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

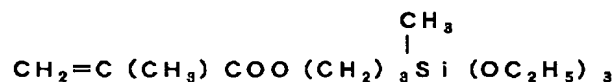
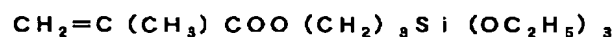
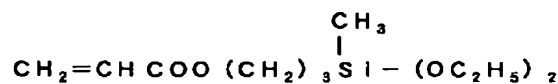
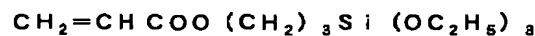
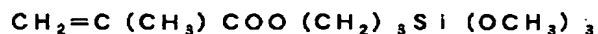
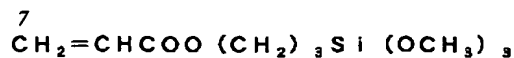
【0024】アクリル系共重合体（A）成分の製造は、例えば、重合性2重結合及び炭素原子に結合した加水分解シリル基を含有する単量体（以下、モノマー（A-1）という）、（メタ）アクリル酸及び／又はその誘導体（以下、モノマー（A-2）という）並びに必要により用いられるその他の単量体を重合することによって行うことができる。

【0025】モノマー（A-1）の具体例としては、例えば、下記の化合物；

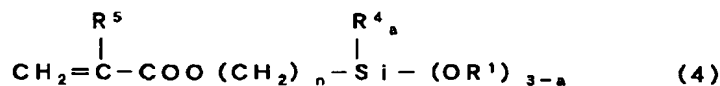
【0026】

【化1】

【化2】



などの一般式(4):

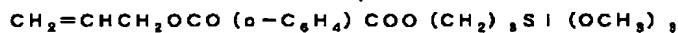


(式中、 R^1 、 a は上記一般式(1)と同じ。 R^4 、 R^5 は、水素原子またはメチル基を表す。 n は1~12の整数を示す。)で表される化合物。

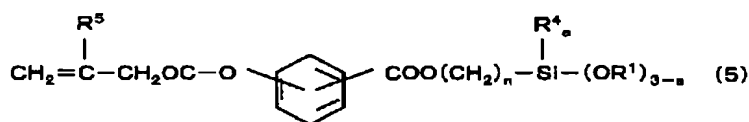
下記の化合物:

【0028】

*【化3】



などの一般式(5):

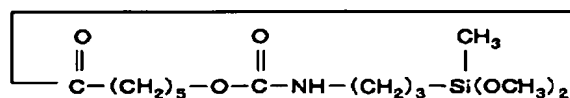
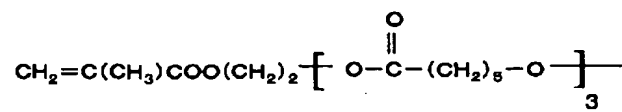
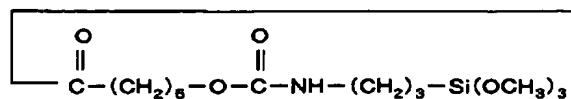
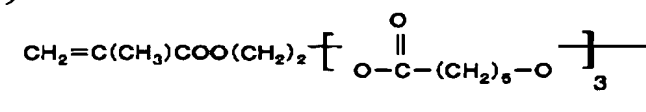


(式中、 R^1 、 a は一般式(1)と同じ、 R^4 、 R^5 は水素原子、メチル基を表す。)で表される化合物。

下記の化合物:

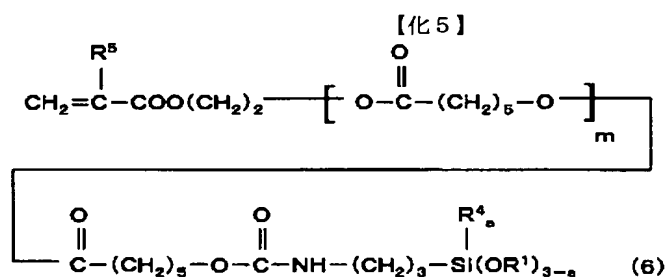
【0029】

【化4】



などの一般 (6) :

【0030】



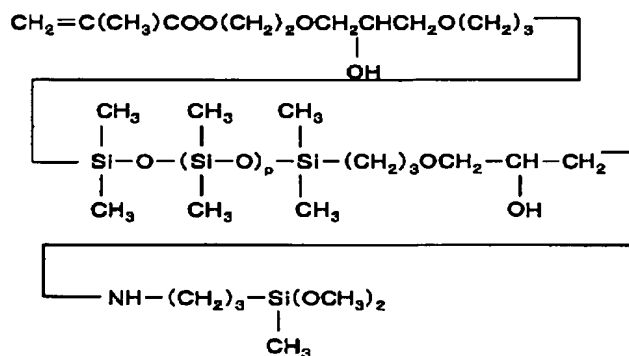
(式中、 R^1 、 a は一般式(1)と同じ、 R^4 、 R^5 は水素原子、メチル基を表す。 m は1~14の整数を示す。)で表される化合物。

下記の化合物

【0031】

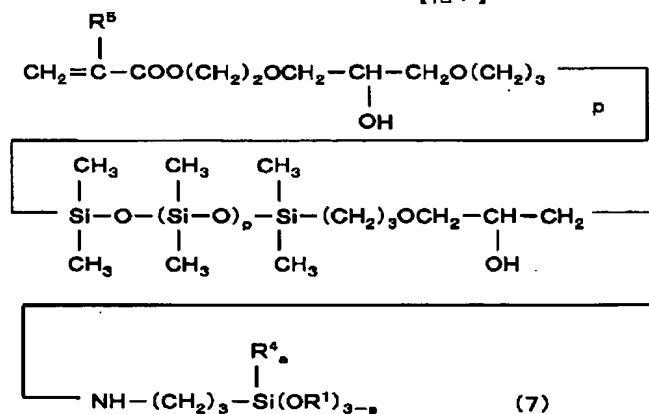
【化6】

12



などの一般式(7):

【化7】



で表される化合物や、炭素原子に結合した加水分解性シリル基をウレタン結合又はシロキサン結合を介して末端に有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、共重合性及び重合安定性、並びに、得られる組成物の硬化性及び保存安定性が優れるという点から、

【0033】これらのモノマー（A-1）は単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。上記モノマー（A-1）は、上述のように、得られるアクリル系共重合体（A）成分中に一般式（1）で表される加水分解性

シリル基を含有する単量体単位が3〜90重量%、更には10〜70重量%、特に10〜50重量%含有されるように使用するのが好ましい。

【0034】モノマー(A-2)の具体例としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、パルミトイル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、オクタデカノイル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、イコサノイル(メタ)アクリレートイソブチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、 α -エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド(メタ)アクリロイルモルホリン、マクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-6(商品名)等の化合物(以上、東亜合成化学工業社製)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、4-ヒドロキシスチレンビニルトルエン、東亜合成化学工業社製のアロニクス5700(商品名)、4-ヒドロキシスチレン、日本触媒化学工業社製のHE-10、HE-20、HP-1及びHP-20(商品名)

(以上、いずれも末端に水酸基を有するアクリル酸エステルオリゴマー)、日本油脂社製のブレンマーPPシリーズ(商品名)(ポリプロピレングリコールメタクリレート)、ブレンマーPEシリーズ(商品名)(ポリエチレングリコールモノメタクリレート)、ブレンマーPEPシリーズ(商品名)(ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート)、ブレンマーAP-400(商品名)(ポリプロピレングリコールモノアクリレート)、ブレンマーAE-350(商品名)(ポリエチレングリコールモノアクリレート)及びブレンマーGLM(商品名)(グリセロールモノメタクリレート)、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類;水酸基含有化合物と ϵ -カプロラクトンとの反応により得ら

れる ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルビニル系共重合体化合物であるPlaccel FA-1(商品名)、Placcel FA-4(商品名)、Placcel FM-1(商品名)、Placcel FM-4(商品名)(以上ダイセル化学工業社製)、TONE M-201(商品名)(UCC社製);ポリカーボネート含有ビニル系化合物(具体例としては、HEAC-1(商品名)(ダイセル化学工業社製)等が挙げられる)、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸又はリン酸エステル類との縮合生成物等のリン酸エステル基含有(メタ)アクリル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのモノマー(A-2)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0035】モノマー(A-2)使用量は、用いるモノマー(A-1)の種類及び使用量に応じて適宜調節すればよいが、通常、用いる重合成分全量の10〜97重量%、更には30〜90重量%、特に50〜90重量%であるのが好ましい。また、モノマー(A-1)の使用量としては重合成分全量の3〜90重量%、更に10〜70重量%、特に、10〜50重量%が好ましい。

【0036】また、本発明においては、得られる本発明の組成物から形成される塗膜の耐候性を更に向上させる目的で、例えば、ウレタン結合やシロキサン結合により主鎖に結合したセグメント;モノマー(A-1)、モノマー(A-2)以外の単量体に由来するセグメント等を、50重量%を超えない範囲でアクリル系共重合体(A)成分の製造時に導入してもよい。

【0037】モノマー(A-1)、モノマー(A-2)以外の単量体の具体例としては特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエン等の芳香族炭化水素系ビニル化合物;マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸、これらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等の塩;無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸の酸無水物、これら酸無水物と炭素数1〜20の直鎖状若しくは分岐鎖を有するアルコール又はアミンとのジエステル若しくはハーフエステル等の不飽和カルボン酸のエステル;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレート等のビニルエステルやアリル化合物;ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有ビニル系化合物;イタコン酸ジアミド、クロトン酸アミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドン等のアミド基含有ビニル系化合物;2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸等のその他

15

ビニル系化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0038】アクリル系共重合体(A)成分にはカルボキシ基又はアミノ基等の基が含まれていてもよく、その場合には、硬化性、密着性が向上する。しかし、重合体鎖に結合しているカルボキシ基やアミノ基の場合、活性が弱く、これらを硬化触媒のかわりに使用して硬化させようとしても良好な特性の硬化物が得られにくい。

【0039】本発明の塗料用組成物において、更に、主成分であるアクリル系共重合体(A)成分には、後述する非水系ディスパーション重合で得られるアクリル共重合体よりも低分子量のアルコキシシリル基含有共重合体を分散安定剤樹脂として用いてアクリル系共重合体

(A)成分に使用される単量体を非水系ディスパーション重合して得られる非水系重合体粒子(NAD)を添加することができる。この成分は、極少量の添加で塗料組成物の低粘度化、ハイソリッド化を達成でき、更に硬化塗膜の耐衝撃性を向上させることができる。

【0040】次に、アクリル系共重合体(A)成分の製造の一例について説明する。

【0041】アクリル系共重合体(A)成分は、例えば、特開昭54-36395号公報、特開昭57-55954号公報等に記載のヒドロシリル化法や反応性シリル基を含有する単量体を用いた溶液重合法等によって製造することができるが、合成の容易さ等の点から、反応性シリル基を含有する単量体を用い、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系ラジカル重合開始剤を用いた溶液重合法によって製造することが特に好ましい。

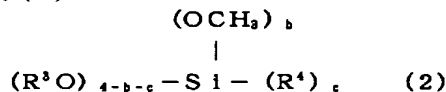
【0042】溶液重合法に用いられる溶剤は、非水系のものであればとくに制限はなく、例えば、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；セロソルブアセテート等のエーテルエステル類；メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類；メタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、ヘキサノール、オクタノール等のアルコール類が挙げられる。

【0043】また、溶液重合の際には、必要に応じて、たとえばn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}_8-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等の連鎖移動剤を単独又は2種以上併用することにより、得られるアクリル系共重合体(A)成分の分子量を調節してもよい。特に、たとえばγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシリル基を分子中に有する連鎖移動剤を用いた場合には、アクリル

16

系共重合体(A)成分の末端に反応性シリル基を導入することができるので好ましい。かかる連鎖移動剤の使用量は、用いる重合成分全量の0.05~10重量%、特に0.1~8重量%であることが好ましい。

【0044】本発明では、塗膜に耐汚染性を付与する目的で、前記アクリル系共重合体(A)成分に対して下記一般式(2)；



(式中、 R^3 は、炭素数2~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基及び炭素数7~10のアラルキル基からなる群より選択された1価の炭化水素基を表す。 R^4 は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基及び炭素数7~10のアラルキル基からなる群より選択された1価の炭化水素基を表す。 R^3 及び/又は R^4 が複数存在する場合には、 R^3 は同一であっても異なってもよい。bは1以上3以下の整数cは、0又は1を表す。)で表されるケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物であって、加水分解縮合物の場合、メトキシ基の重量比率が5~50%未満である

(B)成分を、アクリル系共重合体(A)成分100重量部に対して2~70重量部含むことを特徴とする上塗り塗料用硬化性組成物である。上記成分(B)は、本発明の組成物から形成される塗膜の耐汚染性を向上させると共に、該塗膜と被塗物との密着性を向上させるための成分である。上記部分加水分解縮合物は、上記一般式

(2)で表されるケイ素化合物をアルコール系溶剤中、酸性条件下で加水分解して得られるものである。上記ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物(B)成分をアクリル系共重合体(A)成分と混合させたものは常温硬化性及び加熱硬化性を有する組成物となり、該組成物を用いて形成される塗膜は優れた耐汚染性を有する。その理由は定かではないが、おそらく、アクリル系共重合体(A)成分と上記成分(B)との相対的硬化速度の違いと相溶性に起因し、表面硬度及び親水性が向上することが影響しているものと考えられる。

【0045】一般式(2)において、 R^3 は、炭素数2~10のアルキル基、好ましくは、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基；炭素数6~10のアリール基、好ましくは、フェニル基等の炭素数6~9のアリール基、及び、炭素数7~10のアラルキル基、好ましくは、ベンジル基等の炭素数7~9のアラルキル基からなる群から選ばれた1価の炭化水素基である。上記アルキル基の炭素数が10を超える場合には、ケイ素化合物の部分加水分解縮合物(B)成分の反応性が低下する。また、 R^3 が上記アルキル基、アリール基、アラルキル基以外であると、同様に、ケイ素化合物の部分加水分解縮合物(B)成分の反応性が低下する傾向があり、

中でもエチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基が、特にエチル基が好ましい。一般式(2)において、 R^4 は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基及び炭素数7~10のアラルキル基からなる群より選択された1価の炭化水素基を表す。上記アルキル基、アリール基、アラルキル基は、それぞれ、上記 R^3 について例示したものと同様のものであってよい。

【0046】一般式(2)において、*b*は、1~3を*c*は0または1の整数を表す。従って、上記一般式(2)において、メトキシ基の重量%が5~50未満であることから、*b*は1または2であり、 $(R^3O)_{4-b-c}$ は4-b-cの値が1または2であり、本発明の組成物から形成される塗膜の硬化性が向上するという点からは、*c*が0であるのが好ましい。

【0047】上記 R^3 又は R^4 が複数存在する場合には、同一であっても異なってもよい。

【0048】一般式(2)で表されるケイ素化合物の具体例としては、例えば、ジエトキシジメトキシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、ジメトキシジ*n*-プロポキシシラン、モノメトキシトリ*n*-プロポキシシラン、ジメトキシジ*i*-プロポキシシラン、モノメトキシトリ*i*-プロポキシシラン、ジ*n*-ブトキシジメトキシシラン、トリ*n*-ブトキシモノメトキシシラン、ジ*i*-ブトキシジメトキシシラン、ジ*i*-ブトキシモノメトキシシラン等のテトラアルキルシラン；メチルジエトキシモノメトキシシラン、メチルモノエトキシジメトキシシラン、フェニルジエトキシモノメトキシシラン、フェニルモノエトキシジメトキシシラン、オクタデシルジエトキシモノメトキシシラン、オクタデシルモノエトキシジメトキシシラン、メチルモノメトキシジ*i*-プロピルシラン、メチルジメトキシモノ*i*-プロピルシラン、メチルモノメトキシジ*n*-ブトキシシラン、メチルジメトキシモノ*n*-ブトキシシラン、メチルモノメトキシジフェノキシシラン、メチルジメトキシモノフェノキシシラン等のシランカップリング剤等が挙げられる。

【0049】また、一般式(2)で表されるケイ素化合物の部分加水分解分解縮合物の具体例としては、例えば、通常の方法で上記テトラアルキルシリケートやトリアルコキシシランに水を添加し、縮合させて得られるもの等が挙げられ、加水分解性基のうちメトキシ基の重量%が5~50%未満である例えば、MS51B50

(三菱化学社製)、YM298、mi h 028、mi h 032(多摩化学社製試作品)等のテトラアルコキシシランの部分加水分解分解縮合物が挙げられる。

【0050】ケイ素化合物の部分加水分解分解縮合物のうちでは、アクリル系共重合体(A)成分との相溶性のバランスに優れ、かつ、得られる本発明の組成物の硬化

性が良好で、該組成物を用いて形成される塗膜の硬度に優れ、汚染物質の付着を制御するという点から、メトキシ基/エトキシ基比率(重量比率)で50%未満である。メトキシ基/エトキシ基比率で10~40%が好ましく、10~30%のシリケート化合物がさらに好ましい。分子量では重量平均分子量1000~100000が好ましく、分子量1000~5000がシリケート化合物のような化合物が、配合量を低減できる点からさらに好ましい。上記(B)成分としては、テトラアルコキシシランの部分加水分解分解縮合物を用いるのが好ましくこれらのケイ素化合物の部分加水分解分解縮合物には、事前に脱水剤としてオルト酢酸メチルを加えておくことが、上記成分(A)成分と配合した後の貯蔵安定性等の点から好ましい。

【0051】ケイ素化合物の部分加水分解分解縮合物は、一般式(2)で表されるケイ素化合物をアルコール系溶剤中で、酸性条件下で加水分解させても得られる。上記アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちでは、メタノール、エタノール、イソプロパノールが安定性向上の点から好ましい。

【0052】上記酸性条件下とは(1)酸性物質を添加する、(2)陽イオン交換樹脂で処理する等の条件をいう。

【0053】(1)酸性物質としては、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、亜硫酸、等の無機酸；モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェート等のリン酸エステル；ぎ酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、シュウ酸、コハク酸等のカルボン酸化合物；ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸化合物等が挙げられる。これらの中で、酸処理後に酸を除去しやすい点から、比較的沸点が低い塩酸、硝酸、亜硫酸、ぎ酸が好ましい。

(2)陽イオン交換樹脂による処理としては、例えば、アンパリスト15(商品名)(ローム・アンド・ハース社製)、デュオライトC-433(商品名)(住友化学工業社製)等の陽イオン交換樹脂と水とで処理した後、濾過やデカンテーション等により陽イオン交換樹脂を除去する方法等が挙げられる。(B)成分の合成としては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランに所定量の縮合度になるように、水を配合した上、塩酸、硫酸などの無機酸；ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ塩類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、リン酸、メタンスルホ

ン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などの酸性化合物；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチルアミンなどのアミン類を縮合触媒として加え、20～100℃で、6～48時間反応させて得られる。

【0054】成分(B)成分は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0055】成分(B)成分は、2～70重量部配合される。上記成分(B)成分の使用量が2重量部未満の場合には、得られる組成物を用いて形成した塗膜の硬化性や耐汚染性の改良効果が不十分になり、また、70重量部を超えると塗膜の表面光沢等の外観性が低下したり、クラック等が発生したりするようになる。好ましくは2～50重量部、更に好ましくは2～30重量部である。上記成分(B)は、上記成分(A)成分との相溶性を向上させるため、上記成分(A)成分の重合時に加えることができ、更に、上記成分(A)成分にホットブレンドすることができる。

【0056】(B)成分の配合例としては、特開平7-48540、特開平7-292041で加水分解性シリル基含有アクリル共重合体、加水分解性シリル化合物および／またはその部分加水分解縮合物、硬化触媒成分を含む組成物から得られる塗膜の耐汚染性が優れることが記載されている。しかし、これらの組成物中の加水分解性シリル化合物および／またはその部分加水分解縮合物の例示は、メトキシ、あるいはエトキシシリルをそれぞれ単独で含有するメチルシリケート(MSi51等(コルコート(株)製))、エチルシリケート(ESi40(コルコート(株)製))が挙げられている。しかし、該加水分解性シリル化合物および／またはその部分加水分解縮合物を配合した場合、硬化触媒配合直後の耐汚染性は優れるものの、経時で塗装した場合の塗膜の耐汚染性が大きく低下する傾向にある。それに対して、本発明のメトキシ基とメトキシ基以外のアルコキシ基を同一分子内に併せ持つ加水分解性シリル化合物および／またはその部分加水分解縮合物であってメトキシ基の重量比率(アルコキシ基全体の重量100%に対して)が5～50%未満である(B)成分を配合することで、硬化剤配合後経時での塗膜の耐汚染性の低下を防止することができる。

【0057】硬化触媒(C)成分としては、例えば、有機カルボンと有機アミンとの併用物、有機リン酸エステルと有機アミンとの併用物、有機金属系化合物等を挙げることができる。上記有機カルボン酸の具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、オクチル酸、2-エチルヘキサン酸、デカン酸、ドデカン酸、安息香酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸及びこれらの無水物等が挙げられる。上記有機アミンの具体例としては、ラウリルアミン等の一級アミン、トリエチルアミン、ジメチルラウリルアミン等の三級アミン、モルホリン等の環状ア

ミン等が挙げられる。上記有機カルボン酸と上記有機アミンとの組み合わせとしては、硬化活性とポットライフのバランスを考慮して、例えば、酢酸／ジメチルラウリルアミン、ヘキサン酸／ラウリルアミン、2-エチルヘキサン酸／ジメチルラウリルアミン、2-エチルヘキサン酸／ラウリルアミンの組み合わせが好ましい。更に好ましくは、2-エチルヘキサン酸／ジメチルラウリルアミン、2-エチルヘキサン酸／ラウリルアミンの組み合わせである。

【0058】有機リン酸エステルの具体例としては、ジ(2-エチルヘキシル)モノホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)ジホスフェート等がある。硬化活性とポットライフのバランスの観点から、ジ(2-エチルヘキシル)モノホスフェートが好ましく、この有機リン酸エステルは単独でも良く、上記有機アミンと併用しても良い。この場合、好ましい組み合わせとしてはジ(2-エチルヘキシル)モノホスフェート／ジメチルラウリルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)モノホスフェート／ラウリルアミンであり、更に好ましくは、ジ(2-エチルヘキシル)モノホスフェート／ジメチルラウリルアミンである。上記組み合わせ物質は、1種類でも良く、2種類以上併用してもよい。

【0059】有機金属系化合物としては、例えば、有機錫化合物、アルミキレート化合物等がある。上記有機錫化合物としては、例えば、ジオクチル錫ビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジオクチル錫オキサイド又はジブチル錫オキサイドとシリケートとの縮合物、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジステアレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ビス(エチルマレート)、ジブチル錫ビス(ブチルマレート)、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジブチル錫ビス(オレイルマレート)、スタナスオクトエート、ステアリン酸錫、ジ-n-ブチル錫ラウレートオキサイド等が挙げられる。また、ジブチル錫ビスイソノニル-3-メルカプトプロピオネート、ジオクチル錫ビスイソノニル-3-メルカプトプロピオネート、オクチルブチル錫ビスイソノニル-3-メルカプトプロピオネート、ジブチル錫ビスイソオクチルチオグルコレート、ジオクチル錫ビスイソオクチルチオグルコレート等の分子内にイオウ原子を有する有機錫化合物を挙げることができる。

【0060】アルミキレート化合物としては、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(アセチルアセトナート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムモノアセチルアセトナートビス(エチルアセトナート)、アルキルアセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。これらの中、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)とアルミニウムトリス

(アセチルアセトナート) が貯蔵安定性及び可使時間のバランスが良好で、塗膜の接触角が小さくなるという点から好ましい。

【0061】硬化触媒の中では、錫系化合物が主剤（アクリル系共重合体（A）成分とシリコン系化合物（B）成分の混合物）に配合後、経時で塗装した塗膜の耐汚染性の低下を防止することができることから好ましい。加水分解性シリル基と結合した構造を有する錫化合物としては、ジオクチル錫オキサイド又はジブチル錫オキサイドとシリケートとの縮合物が挙げられる。耐汚染性低下抑制効果の点から、ジオクチル錫オキサイドとESi40との縮合物、ジブチル錫オキサイドとESi40との縮合物が好ましく、さらに、ジブチル錫オキサイドとESi40との縮合物が特に好ましい。

【0062】本発明は、更にまた、請求項1に対応する第一の態様の上塗り塗料用硬化性組成物若しくは、請求項2に対応する第二の態様の上塗り塗料用硬化性組成物に更に、アミノシラン、エポキシシラン及びこれらの反応生成物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物からなるシランカップリング剤（D）成分を配合した上塗り塗料用硬化性組成物でもある。上記シランカップリング剤（D）成分は、エポキシ系中塗り剤等との下地との密着性を付与するために配合される。上記シランカップリング剤（D）成分としては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシジルプロピルオキシトリメトキシシランと2-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシランとの2.2:1（モル比）の反応物、エピコート828（商品名）（油化シェルエポキシ社製）とγ-アミノプロピルトリエトキシシランとの1:2（モル比）の反応物等が挙げられる。

【0063】上述の本発明において、硬化触媒（C）成分として、有機錫系化合物、有機錫系化合物及び有機カルボン酸類若しくは有機リン酸類と有機アミンとの併用物、を使用する場合、上述の各態様の上塗り塗料用硬化性組成物に、更に、メルカプト基含有炭化水素及び／又はメルカプトシラン（E）成分を配合してもよい。上記メルカプト基含有炭化水素及び／又はメルカプトシラン（E）成分としては、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、α-メルカプトメチルペンタメチルジシロキサン、γ-メルカプトプロピルペンタメチルジシロキサン、γ-メルカプトプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}_8-$

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等が挙げられるが、入手のし易さ、硬化触媒（C）の中の有機金属化合物と配合した場合の貯蔵安定性等の観点から、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシランが好ましい。これらは、単独又は2種類以上併用することができる。上記混合物をアクリル共重合体（A）成分に配合した場合、可使時間を延長させることができる。

【0064】本発明の上塗り塗料用硬化性樹脂組成物を得るには、上記アクリル系共重合体（A）成分、上記一般式（2）で表されるケイ素化合物及び／又はその部分加水分解縮合物（B）成分、硬化触媒（C）成分、シランカップリング剤（D）成分、更に、メルカプト基含有炭化水素及び／又はメルカプトシラン（E）成分を配合することより、本発明の他の態様の上塗り塗料用硬化性樹脂組成物を得ることができる。

【0065】これらの成分の配合割合は、以下のとおりである。以下の配合割合は、アクリル系共重合体（A）成分100重量部に対する値である。上記成分シリコン化合物（B）成分は、2～70重量%である。2重量%未満である場合には汚染性の発現が十分ではなく、70重量%を超えると、塗膜に割れ等を生じ、耐候性が低下する。上記硬化触媒（C）成分は、0.1～20重量%である。0.1重量%未満であると硬化性が十分に得られず、20重量%を超えると、塗膜の外観、耐候性が低下する。上記シランカップリング剤（D）成分は0.1～300重量%（好ましくは、0.3～50重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%）である。0.1重量%未満である場合、エポキシ塗料等の中塗り塗膜と十分な密着性を得ることができず、300重量%を超える場合、塗膜の割れ、外観性が低下し、耐候性が低下する傾向があるので、上記範囲内で、適宜配合できる。

【0066】脱水剤は、ケイ素化合物又はケイ素化合物の部分加水分解縮合物をアルコール系溶剤中、酸性条件下で加水分解した後に、加えておくことが好ましい。この場合、上記脱水剤の配合量には特に限定はないが、通常、ケイ素化合物の部分加水分解縮合物の樹脂固形分100重量部に対して、脱水剤及びアルキルアルコールの合計量が0.5～20部程度、なかんづく2～10部程度であるのが好ましい。

【0067】本発明において、顔料としては、希望する色彩によって通常塗料に用いられる各種顔料を使用することができ、例えば、酸化チタン、群青、紺青、亜鉛華、ベンガラ、黄鉛、鉛白、カーボンブラック、透明酸化鉄、アルミニウム粉等の無機顔料；アゾ系顔料、トリフェニルメタン系顔料、キノリン系顔料、アントラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機顔料等の顔料が挙げられる。

【0068】上記成分（E）成分は、通常、0.1～20重量%添加されることが好ましい。より好ましくは、

0.1～10重量%、更に好ましくは0.2～5重量%である。

【0069】また、本発明の上記組成物には、希釈剤、紫外線吸収剤、光安定剤、タレ防止剤、レベリング剤等の添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等の繊維素；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラール、ポリシロキサン等の樹脂等を適宜加えてもよい。

【0070】本発明の上塗り塗料用硬化性樹脂組成物は、例えば、浸漬、吹き付け、刷毛等を用いた塗布等の通常の方法によって被塗物に塗布され、通常、常温でそのまま、又は、30℃程度以上で焼き付けて硬化せしめる。

【0071】本発明の上塗り塗料用硬化性組成物は、複層膜で使用されるのが一般的である。その際、下塗りとして浸透性エポキシシーラー、アクリルゴム系の防水塗料、アクリルエマルジョン、無機フィラー含有反応性エポキシエマルジョン等が使用される。更に、このような下塗りや基材との密着性の向上、耐衝撃性の向上及び下塗りに対する追従性の向上による耐久性（割れ等の防止）の確保等を目的として、上塗りとして通常使用されるアクリル塗料、ウレタン塗料、フッ素樹脂塗料等を、中塗り及び／又は下塗りとして使用することができる。また、これらの塗料は、これまで述べたシリケート成分を配合した耐汚染タイプのものも使用することができる。

【0072】本発明の上塗り塗料用硬化性組成物は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、セメント、窯業系成形物、プラスチック、木材、紙、繊維等からなる建築物、家電用品、産業機器等の上塗り用の塗料として好適に使用される。

【0073】

【実施例】本発明の上塗り塗料用硬化性組成物を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。なお、以下、特に断らないかぎり、部は、重量部を表す。

製造例1 アクリル共重合体(A)-1の製造

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管及び滴下ロートを備えた反応器にキシレンを20部を仕込み、窒素ガスを導入しつつ110℃に昇温した。その後、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン12部、メチルメタクリレート57部、n-ブチルアクリレート30部、N-メチロールアクリルアミド1部、キシレン10部及びAIBN（和光純薬社製）0.9部からなる混合物を滴下ロートにより5時間かけて等速滴下した。滴下終了後、AIBN0.1部、キシレン4部及びトルエン12部を1時間かけて等速滴下した後、110℃で2時間熟成してから冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて樹脂固形分濃度が50%のアクリル共重合体(A)-1

を得た。得られたアクリル共重合体(A)-1の平均分子量は15000であった。

製造例2 アクリル共重合体(A)-2の製造

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管及び滴下ロートを備えた反応器にキシレンを25部を仕込み、窒素ガスを導入しつつ110℃に昇温した。その後、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン14部、スチレン14部、メチルメタクリレート36部、n-ブチルアクリレート35部、N-メチロールアクリルアミド1部、キシレン10部及びAIBN（和光純薬社製）

1.5部からなる混合物を滴下ロートにより5時間かけて等速滴下した。滴下終了後、AIBNを0.2部及びキシレンを4部、トルエンを12部、1時間かけて等速滴下した後、110℃で2時間熟成してから冷却し、樹脂溶液にトルエンを加えて樹脂固形分濃度が60%のアクリル共重合体(A)-2を得た。得られたアクリル共重合体(A)-2の平均分子量は10000であった。

製造例3 アクリル共重合体(A)-3の製造

製造例1において、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5部、メチルメタクリレート43部、n-ブチルアクリレート51部、N-メチロールアクリルアミド1部、キシレン10部及びAIBN（和光純薬社製）0.56部からなる混合物を滴下ロートにより5時間かけて等速滴下した。滴下終了後、AIBNを0.06部及びキシレンを4部、トルエンを12部、1時間かけて等速滴下した後、110℃で2時間熟成してから冷却し、樹脂溶液にトルエンを加えて樹脂固形分濃度が55%のアクリル共重合体(A)-3を得た。得られたアクリル共重合体(A)-3の平均分子量は20000であった。

実施例1

顔料として酸化チタンCR-95（石原産業社製）95部と全樹脂固形分に対して5重量%になるように脱水剤として加水分解エステル化合物としてオルト酢酸メチルを添加し、カネカゼムラックAM1532（顔料分散用樹脂；鐘淵化学工業（株）製）を43部使用し、ガラスビーズを用いてペイントコンディショナーで2時間分散させたペーストに、製造例1で得られたアクリル系共重合体(A)-1の樹脂固形分100部に対しケイ素化合物(B)-6としてmih028（多摩化学社製のテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物；メトキシ基／エトキシ基の重量%＝15／85、Mw＝2500）15部を加えた混合液を添加し、キシレンで希釈して、固形分濃度が60%の白エナメルを得た。得られた白エナメルに、エナメル中の樹脂固形分100重量部（AM1532と(A)-1の樹脂固形分の合計）に対して、硬化触媒(C)成分としてジブチル錫ビスオレイルマレート(C)-1を0.5重量部とジブチル錫オキサイドとテトラエトキシシランの縮合物(C)-2を0.5重量部、シランカプリング剤

(D) 成分としてγ-グリジプロピルオキシトリメトキシシランと2-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシランとの2:2:1(モル比)の反応物(D)-1を2重量部を添加した。なお、(C)成分、(D)成分は予め1パックにしておいたものを白エナメルに添加した。更に、キシレン添加して攪拌機を用いて5分間攪拌して、固形分濃度が45%の組成物を得た。

【0074】得られた組成物を、アルミ板(A5052P、AM713、JISH4000)に、エポキシ中塗り(#1000プライマー;エスケー化研社製)を0.2~0.3kg/m²になるように塗装したものの上に、上記白エナメルに硬化触媒、アミノシラン配合後、4、8時間後経時で塗装乾燥膜厚が20~30μmになるようにエアースプレーで塗装した。

【0075】得られた塗膜の耐汚染性、耐候性、接触角については、以下の方法に従って評価した。結果をまとめて表2に示す。

(イ) 耐汚染性(ΔL値)

形成直後の塗膜表面及び大阪府摂津市の屋外で3ヶ月間放置(雨筋曝露試験)後の塗膜表面の色彩をCR-30色差計(ミノルタ社製)を用いて各々測定し、得られたL値(明度)からその差(ΔL値)を求めた。また、目視での塗膜の汚染性評価基準は、以下の通りである

◎; 雨筋が認められない。

○; 雨筋が若干認められるが、非筋部のコントラストの差が小さい。(雨筋が目立たない。)

△; 雨筋が認められ、非筋部の汚染性は進行していないが、コントラストはかなりある。(雨筋が目立つ。)

10

20

*

*×; 雨筋が認められ、非筋部の汚染性が進行している。(雨筋が目立ち、全体的に汚れている。)

(ロ) 耐候性(光沢保持率)

サンシャインウエザオメーターを用い、形成直後の塗膜表面及び2000時間経過後の塗膜表面の光沢をそれぞれ測定し、2000時間経過後の光沢保持率(%)を求めた。

(ハ) 接触角

形成直後の塗膜表面の水との静的接触角を接触角測定器(協和界面科学株式会社製CA-S150型)で測定した。

実施例2~12及び比較例1~3

組成を表1に示した他は実施例1と同様にして固形分濃度60%の白エナメルを調製し、白エナメルから固形分濃度45%の組成物を得た。

【0076】実施例2~12及び比較例1~3で得られた組成物を、実施例1の基材、エポキシ中塗り、塗装方法によって、表1に示す硬化条件で発生させて塗膜を形成した。また、比較例1、2には、硬化触媒配合後経時での汚染性を比較するために、シリコン系化合物として、メトキシを有しないESi48(コロコート社製)、あるいは、メトキシのみのMS56(三菱化学製)をアクリル共重合体(A)成分の樹脂固形分100部に対してそれぞれ15部配合した。

【0077】実施例1に示す評価法と同様にして塗膜の評価を行った。その結果を表2にまとめて示した。

【0078】

【表1】

| | | 実施例 | | | | | | | | | | | | 比較例 | | |
|----------------|--------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|-----|-----|----------|-----|--------------|-----|-----|
| | | L1 | L2 | L3 | L4 | L5 | L6 | L7 | L8 | L9 | L10 | L11 | L12 | L13 | L14 | L15 |
| アクリル系共重合体(A)成分 | (A)-1 | 100 | | | 100 | | | 100 | | | 100 | | | 100 | | |
| | (A)-2 | | 100 | | | 100 | | | 100 | | | 100 | | | 100 | |
| | (A)-3 | | | 100 | | | 100 | | | 100 | | | 100 | | | 100 |
| シリコン化合物(B)成分 | (B)-1 | | | | | | 20 | | | | 10 | | | | | |
| | (B)-2 | | 20 | | | | | | | | | 20 | | | | |
| | (B)-3 | | | 15 | | | | | | | | | 50 | | | |
| | (B)-4 | | | | 30 | | | | | | | | | | | |
| | (B)-5 | | | | | 20 | | | | | | | | | | |
| | (B)-6 | 15 | | | | | | | | | | | | | | |
| | (B)-7 | | | | | | | 20 | | | | | | | | |
| | (B)-8 | | | | | | | | 15 | | | | | | | |
| | (B)-9 | | | | | | | | | 40 | | | | | | |
| | (B)-10 | | | | | | | | | | | | | 20 | 30 | |
| | (B)-11 | | | | | | | | | | | | | | | 15 |
| 樹脂化合物(C)成分 | (C)-1 | 0.5 | | 0.8 | | 0.5 | 0.3 | | | 1.0 | 1.0 | | | | 1.0 | |
| | (C)-2 | 0.5 | 1.5 | | 1.0 | 0.8 | 0.7 | 0.5 | 0.3 | 0.5 | | 0.6 | 0.8 | 1.0 | | 1.0 |
| | (C)-3 | | | | 1.0 | 1.2 | 1.5 | 0.5 | 0.7 | | | 0.4 | 0.2 | | | |
| アミノシラン成分(D) | (D)-1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 3.0 | 2.5 | 1.0 | 2.0 | 1.5 | 3.0 |
| 遮光剤成分(E) | (E)-1 | | 0.8 | 0.8 | 1.0 | 1.2 | 0.8 | 1.0 | 1.5 | 0.8 | 0.8 | 0.5 | 1.0 | 0.8 | 1.0 | 0.8 |
| 硬化条件(養生条件) | | 23℃×55%RH×7日 | | | | | | | 70℃×30分 | | | 140℃×20分 | | 23℃×55%RH×7日 | | |

【0079】

50 【表2】

【表 2】

| 実施例番号 | | | 実施例 | | | | | | | | | | | | 比較例 | | |
|------------------------|-----|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 |
| 塗料用組成物 | | | L1 | L2 | L3 | L4 | L5 | L6 | L7 | L8 | L9 | L10 | L11 | L12 | L13 | L14 | L15 |
| 硬化剤成分配合各時間での塗膜の接触角(°) | 直後 | | 64 | 66 | 68 | 69 | 66 | 70 | 65 | 65 | 63 | 65 | 64 | 69 | 65 | 68 | 58 |
| | 4時間 | | 60 | 65 | 72 | 67 | 66 | 69 | 65 | 65 | 65 | 70 | 67 | 68 | 75 | 78 | 70 |
| | 8時間 | | 64 | 65 | 72 | 63 | 65 | 70 | 64 | 64 | 60 | 72 | 68 | 70 | 86 | 86 | 85 |
| 硬化剤成分配合各時間での塗膜の接触角(°) | 直後 | | 28 | 32 | 39 | 24 | 32 | 27 | 27 | 28 | 35 | 37 | 34 | 24 | 36 | 37 | 21 |
| | 4時間 | | 25 | 29 | 38 | 23 | 33 | 34 | 34 | 30 | 31 | 39 | 33 | 23 | 40 | 43 | 35 |
| | 8時間 | | 27 | 29 | 40 | 22 | 34 | 35 | 35 | 28 | 33 | 40 | 31 | 21 | 60 | 55 | 62 |
| 硬化剤成分配合各時間での塗膜の汚染性(△L) | 直後 | | 1.9 | 1.6 | 1.9 | 1.6 | 2.1 | 1.9 | 1.6 | 1.9 | 2.3 | 2.1 | 1.9 | 2.6 | 1.8 | 2.0 | 3.0 |
| | 4時間 | | 2.1 | 1.8 | 3.4 | 1.5 | 2.5 | 2.4 | 1.5 | 1.6 | 2.3 | 3.5 | 1.8 | 2.5 | 3.5 | 4.3 | 5.6 |
| | 8時間 | | 1.5 | 2.2 | 3.5 | 2.0 | 2.3 | 2.1 | 1.7 | 1.5 | 2.1 | 3.5 | 1.6 | 2.2 | 5.0 | 5.8 | 6.7 |
| 塗膜に発生している汚染の状況の状況(目視) | 直後 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 4時間 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | × |
| | 8時間 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × |
| SWOMによる耐汚染性試験(G. R%) | | | 90 | 88 | 92 | 90 | 87 | 90 | 93 | 90 | 88 | 86 | 89 | 91 | 89 | 90 | 92 |

※SWOMによる耐汚染性試験；G. R. ……試験2000時間後の塗膜の光沢保持率

実施例1～12及び比較例1～3で配合した組成物は以下の通りである。

●シリコン系化合物(B)成分(アルコキシシランの部分加水分解縮合物)

(B)－1；メトキシ／エトキシ基の重量比＝40／60、Mw＝1200

(B)－2；メトキシ／エトキシ基の重量比＝30／70、Mw＝1200

(B)－3；YM298(メトキシ／エトキシ基の重量比＝15／85、Mw＝1150)

(B)－4；メトキシ／エトキシ基の重量比＝45／55、Mw＝2300

(B)－5；メトキシ／エトキシ基の重量比＝25／75、Mw＝2500

(B)－6；mi h 028(メトキシ／エトキシ基の重量比＝15／85、Mw＝2500)

(B)－7；メトキシ／エトキシ基の重量比＝35／65、Mw＝3500

(B)－8；メトキシ／エトキシ基の重量比＝30／70、Mw＝4000

(B)－9；mi h 032(メトキシ／エトキシ基の重量比＝15／85、Mw＝4000)

(何れも多摩化学社製)

(B)－10；ESi48(コルコート社製)

(B)－11；MS56(三菱化学社製)

●硬化触媒(C)成分

(C)－1；ジブチル錫ビス(オレイルマレート)

(C)－2；ジブチル錫オキサイドとテトラエトキシシランの縮合物

(C)－3；2-エチルヘキサン酸／ジメチルドデシルアミン(＝1／1.05モル比)

●シランカップリング剤(D)成分

(D)－1；アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシランとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの1：2.2(モル比)反応物

●遅延剤成分(E)成分

(E)－1；ドデシルメルカプタン

表2に示すように、実施例1～12の塗料用組成物は、硬化剤成分配合後経時における塗装により得られた塗膜が優れた汚染性を示し、汚染性レベルの低下も見られない。

【0080】

【発明の効果】本発明の塗料用組成物は、硬化剤成分配合後経時における塗装により得られた塗膜が優れた汚染性を示し、汚染性レベルの低下も見られない。よって、現場の外壁用塗装時、塗り次ぎ部分および部分補修部分の汚染性の低下を防止し、均一の汚染性の優れた塗膜を得ることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J038 CL001 CL002 DL031 DL032
GA02 GA03 GA07 GA08 GA09
GA15 JC32 JC35 JC39 KA04
MA14 NA03 NA04 NA05 NA12
PA07 PA18 PB06 PB09 PC02
PC03 PC04 PC06 PC08 PC10
4J100 AG08Q AL03P AL04P AL05P
AL08P AL08Q AL09P AL10P
AM02P AM15P AM17P AM21P
AP16Q BA04P BA15Q BA21Q
BA38Q BA77Q BB18P BC04P
BC43P BC43Q CA04 DA28